

W 形六角铁氧体 $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ 电子结构与导电性的第一性原理研究*

李忠虎^{1)2)†} 李 林¹⁾ 朱 林¹⁾

1) (东北大学理学院物理系, 沈阳 110819)

2) (朝鲜理科大学物理系, 平壤)

(2010 年 11 月 9 日收到; 2011 年 2 月 14 日收到修改稿)

采用基于第一性原理的 GGA + U 方法研究了 $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ 的晶体结构和基态电子结构. 以实验数据为初始结构的离子弛豫显示, 由于稳定结构中离子半径的差异和 2d 位 Fe 的存在, 位于 BaO 层中 6h 位的 O 离子脱离了实验结构中原胞的“表面”位置, 产生畸变. 计算得到晶体磁矩为 $28 \mu_B/\text{f.u.}$, 与实验相符. 电子态密度及能带计算表明该材料具有微弱的半金属特性, 而且与 c 轴平行方向和垂直方向的能带色散关系有着很大不同, 6g 位 Fe 在该材料的输运特性中起着关键作用, 它们形成一种“导电层”, 导致垂直电导率和平行电导率出现非常大的差异.

关键词: 第一性原理, W 形六角铁氧体, 电子结构, 导电性

PACS: 71.15.Mb, 75.50.Gg, 72.80.Ga

1. 引言

随着高科技的迅速发展, 在我们的生活中不断出现高频段电子设备, 电磁干扰与电磁辐射污染已成为引人注目的问题. 为此, 人们努力寻找一些能吸收微波段电磁辐射的材料(吸波材料). 铁氧体材料因具有比较合适的导电性、介电性和磁性而呈现出较好的电磁波吸收性能, 受到人们广泛关注^[1-3]. 其中六角铁氧体具有较强的磁晶格向异性、良好的高频段特性和吸波性能. W 形六角铁氧体与 M 形六角铁氧体相比其各向异性场较小, 自然共振频率较低, 更接近需要吸收的电磁波频段. $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ 是 W 形六角铁氧体中最典型的母材料之一, 能直接用作吸波材料或者调整其成分也能制备具有多样磁晶各向异性的吸波材料. 六角铁氧体原胞中原子数目较多, 第一性原理计算量较大, 关于这类材料的电子结构与有关物理性质的计算研究基本限于 M 形六角铁氧体^[4, 5]. 最近 Knížek 等人^[6]通过第一性原理研究了 Y 形六角铁氧体的电子结构及一些离子对导电性的影响. 到目前为止尚未见到有关 W 形六角铁氧体的第一性原理研究的

报道. 一般实用的铁氧体大部分都是掺杂或者复合的材料. 为了进一步研究掺杂型 W 形六角铁氧体, 需要研究母材料 $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ 的电子结构以及导电来源.

本文通过基于第一性原理的广义梯度近似 (GGA) 计算方法研究了 W 形六角铁氧体的母材料 $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ 的基态电子结构与输运机理.

2. 晶体结构及计算细节

2.1. 晶体结构

按照化学成分和晶体结构, 六角铁氧体可分成 M, W, X, Y, Z 以及 U 形, 如表 1 所示^[2]. 表中 Ba 可替代为 Sr, Me 代表 Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} 等二价金属阳离子, Fe 全部为三价, $S = \text{Fe}_6\text{O}_8$ (spinel, 尖晶石型), $R = \text{BaFe}_6\text{O}_{11}$ (六角), $T = \text{Ba}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}$ (六角), ($*$) 号表示将相应块围绕六角轴旋转 180° 而得到的相应结构. 实验研究发现 BaW 形六角晶体 $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ 是半导体, 晶格常数为 $a = b = 5.88 \text{ \AA}$, $c = 32.845 \text{ \AA}$, 属于 $P63/mmc(194)$ 点阵群^[7].

* 辽宁省计划科学基金(批准号:2006222002)资助的课题.

† E-mail: richungho@sohu.com

表 1 不同类型六角铁氧体的化学成分与堆积结构

类型	化学成分 (化学式)	堆积方式	互相关系
spinel	$2\text{MeO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$		S
M	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 或 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{RSR}^* \text{S}^*$	M
W	$\text{BaMe}_2\text{O}_{16}\text{O}_{27}$ 或 $\text{BaO} \cdot 2\text{MeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{RSSR}^* \text{S}^* \text{S}^*$	M + S
Y	$\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 或 $2\text{BaO} \cdot 2\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	TSTSTS	Y
Z	$\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ 或 $3\text{BaO} \cdot 2\text{MeO} \cdot 12\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{RSTSR}^* \text{S}^* \text{T}^* \text{S}^*$	M + Y
U	$\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ 或 $4\text{BaO} \cdot 2\text{MeO} \cdot 18\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{RSR}^* \text{S}^* \text{T}^* \text{S}^*$	2M + Y
X	$2\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 2\text{MeFe}_2\text{O}_4$ 或 $2\text{BaO} \cdot 2\text{MeO} \cdot 14\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{RSR}^* \text{S}^* \text{S}^*$	2M + S

图 1 表示 $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ 晶体的原胞. 这相当于两个单位化学式,是由 2 个 Ba,36 个 Fe 和 54 个 O 一共 92 个原子组成.

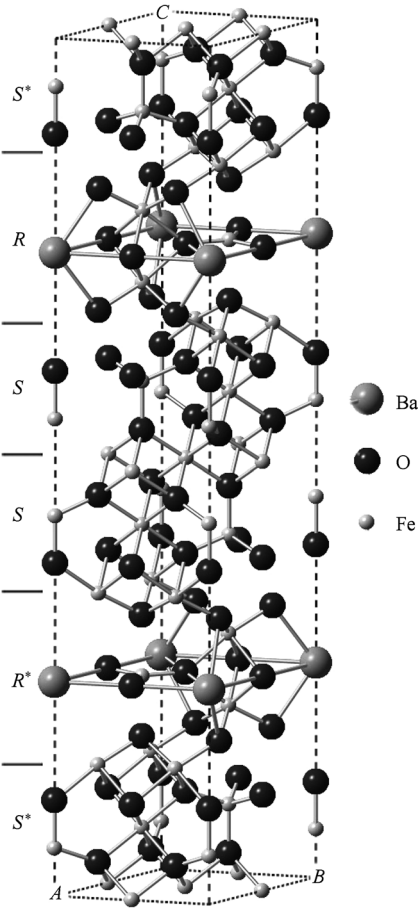


图 1 $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ 晶体原胞结构

W 形铁氧体的金属离子的等效点位置 (Wyckoff 位置) 和磁矩结构如表 2 所示^[8].

表 2 原胞中金属离子的 Wyckoff 位置和磁矩取向

金属阳离子	Wyckoff 位置	间隙位置	晶块	位置数/每化学式	磁矩取向
Me1	2d	六面体	R	1	上
Me2	$4f^{VI}(4f1)$	八面体	S	2	上
Me3	6g	八面体	S-S	3	上
Me4	4e	四面体	S	2	下
Me5	$4f^{IV}(4f2)$	四面体	S	2	下
Me6	$4f^{VI}(4f3)$	八面体	R	2	下
Me7	12k	八面体	R-S	6	上

2. 2. 计算细节

计算采用了基于投影缀加平面波 (PAW) 方法的 VASP 程序包^[9] 以及 PBE^[10] 形式的广义梯度 (GGA) 近似. Ba, Fe 以及 O 的价带电子分别选取 $5s^25p^66s^2, 3d^74s^1$ 以及 $2s^22p^4$. 平面波动能截止能量设定为 $E_{\text{cut}} = 500 \text{ eV}$. 弛豫和静态计算时布里渊区积分的 k 点选用了以 Gamma 点为中心的 $8 \times 8 \times 2$ Monkhorst-Pack 网格,不可约布里渊区内有 20 个 k 点,这可以保证总能量误差不大于 0.001 eV/原胞 . 再细的网格对总能量误差和优化结构的影响不大. 为了得到稳定结构,以实验晶格常数^[7] 为初始值,每个 Fe 原子的初始磁矩取向按照 Gorter 模型^[8] 排列,对原胞进行了离子弛豫 (包括原子坐标,原胞体积及形状),直到离子之间的 Hellmann-Feynman 力达到 0.005 eV/\AA 以下为止. 具体步骤是,先以实验值为初始值,在固定体积和形状之下用低精度 ($E_{\text{cut}} = 400 \text{ eV}$,力低于 0.2 eV/\AA) 优化结构,然后在这些优化结果基础上再用高精度 ($E_{\text{cut}} = 500 \text{ eV}$,力低于 0.005 eV/\AA) 进行全面弛豫而得到了稳定的晶体结构. 总能量的电子自洽计算收敛判据设定为 10^{-6} eV . 布里渊区积分使用了 Gaussian 展开方法,展宽能量选定为 0.05 eV .

通常过渡金属氧化物因 d 电子局域性而呈现出强关联效应,用 GGA 方法不足以精确描述此类材料的电子结构. 为了考虑 Fe 3d 电子对态密度的影响,我们还采用了 GGA + U 计算. 在 GGA + U 计算中我们采用 Dudarev^[11] 的有效参数 $U_{\text{eff}} = U - J$,其中 U 和 J 分别为 Hubbard 和交换能参数,为简单起

见文中用 U 代替 U_{eff} . 研究表明^[4] Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的八面体位和四面体位 Fe 的 U 值分别为 7.33 eV—7.38 eV 和 6.33 eV, 而对六角 M 形六角铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $U = 6.94$ eV 是最符合于说明该材料的居里温度. 本文采用 $U = 7$ eV 来对 Fe 的 3d 轨道进行 GGA + U 计算.

3. 计算结果与分析

图 2 分别给出了结构优化前后得到的 $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ 晶体费米能级 (E_f) 附近的总态密度. 下面所有的态密度图中上半部分为多数自旋电子的态密度

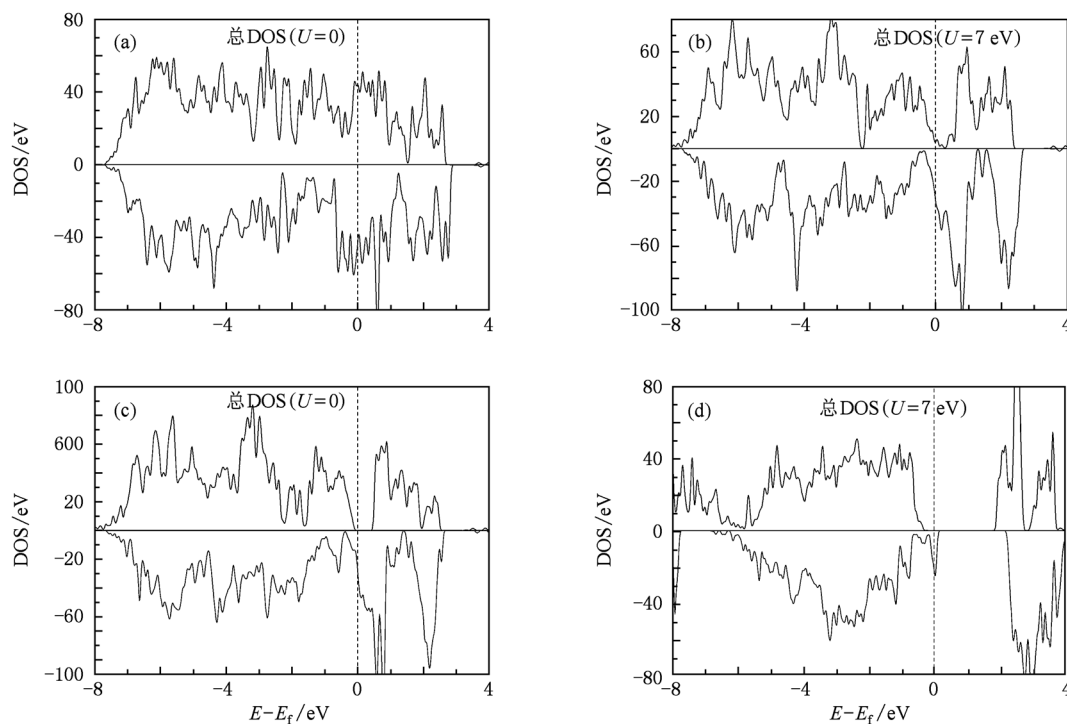


图 2 $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ 的总态密度 (a)-GGA; (b)-GGA + U ; 优化前 (实验晶格常数); (c)-GGA; (d)-GGA + U ; 优化后

而下半部分为少数自旋电子的态密度.

从总态密度图上能看到基于实验晶格常数的 GGA 和 GGA + U 计算都得到金属态. 实验表明此材料导电性属于半导体范围^[7,12]. GGA 优化之后多数自旋电子态密度中出现能隙, GGA + U 优化后无论多数自旋电子态密度还是少数自旋电子态密度都出现明显的能隙. 比 7 eV 更大的 U 值计算只能增加能隙, 不会对计算结果产生定性影响, 费米能级一直位于少数自旋电子价带顶部, 显示出微弱的半金属性.

GGA 优化计算得到的晶格常数略大于实验值, 由实验值的 $a = 5.8800$ Å, $c = 32.845$ Å, $c/a = 5.5859$ 弛豫为 $a = 5.8928$ Å, $c = 33.018$ Å, $c/a = 5.58928$. 这是利用 GGA-PBE 赝势得到的晶格常数一般趋势^[13]. GGA + U 优化计算得到的原胞中每个原子坐标与 GGA 计算结果基本相符, 可晶格常数比 GGA 优化计算得到的稍大 ($U = 7$ eV 时, $a =$

5.9372 Å, $c = 33.159$ Å, $c/a = 5.5850$). GGA + U 优化得到的原胞中每个原子坐标的计算值如表 3 所示.

从表 3 上可以看到优化后原胞的 Fe 离子的位置基本上保持不变, 但 BaO 层中 6h 位的 O 离子脱离原胞“表面”位置 (图 3), 位于菱形结构边心和中心的 O 离子从原位偏离. 该变化一方面缘于 O 和 Ba 离子半径的差异 (O^{2+} : 1.40 Å, Ba^{+2} : 1.35 Å), 另外即便 O 和 Ba 离子半径相同, 由于 BaO 层中

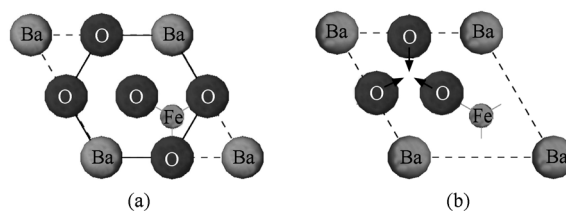


图 3 在 Ba 层中各离子的位置 (a) 弛豫前; (b) 弛豫后

表3 BaFe₁₈O₂₇原胞的原子坐标

原子	Wyckoff 位置	坐标(实验值 ^[8])			坐标(结构优化计算值)		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ba	2b	0	0	1/4	0	0	1/4
Fe	2d	1/3	2/3	3/4	1/3	2/3	3/4
Fe	4f1	2/3	1/3	0.0734	2/3	1/3	0.07424
Fe	4f2	2/3	1/3	0.5927	2/3	1/3	0.59377
Fe	4f3	2/3	1/3	0.7080	2/3	1/3	0.70819
Fe	6g	1/2	0	0	1/2	0	0
Fe	4e	0	0	0.0564	0	0	0.05662
Fe	12k	5/6	2/3	0.14998	0.83464	0.66928	0.15047
O	4f1	2/3	1/3	0.1791	2/3	1/3	0.18062
O	4f2	2/3	1/3	0.5360	2/3	1/3	0.53679
O	4e	0	0	0.1116	0	0	0.11387
O	12k1	1/2	0	0.1116	0.51185	0.02371	0.11088
O	12k2	5/6	2/3	0.0360	0.82552	0.65104	0.03732
O	12k3	5/6	2/3	0.6791	0.83576	0.67152	0.67893
O	6h	1/2	0	1/4	0.48433	-0.03134	1/4

三个氧离子组成的正三角中心位置上也存在着一个2d位的Fe离子,必然导致由Ba和O组成的正六角形的畸变.这种从理想结构偏离的现象在其他W形六角铁氧体的BaO层中也普遍存在^[14].

实验表明将具有离子半径与Fe²⁺(0.74 Å)几乎相等的Co²⁺(0.72 Å)掺杂到BaFe₁₈O₂₇时Co²⁺离子倾向于出现在S块-S块界面和S块的八面体6g和4f1位上^[13].6g和4f1位,尤其6g位的周围环境类似于磁铁矿Fe₃O₄的B位置(八面体位).磁铁矿Fe₃O₄晶体是半金属,而且该材料的B位置一半被Fe²⁺占据而另一半被Fe³⁺占据^[15].计算得到6g位Fe的最近邻Fe—O间隔都在2.051—2.060 Å范围之内.而在Fe₃O₄的B位置的最近邻Fe—O间隔为2.058 Å,两者相差很小.

如果采用离子模型而把6g位的Fe当中两个看做为二价(Fe²⁺,磁矩:4 μ_B)并且其他位Fe离子都看做为三价(Fe³⁺,磁矩:5 μ_B),则能得到原胞的每分子磁矩为28 μ_B/f.u..优化后计算得到的原胞磁矩为56.00 μ_B,即每分子磁矩为28.00 μ_B/f.u.,与

实验相符^[8].

图4所示是每个等效点位置的Fe电子分态密度.由于Fe的s,p电子轨道的分态密度以及Ba和O的分态密度对费米能级附近态密度的贡献极小,图中只给出Fe 3d电子的态密度分布.虽然图上没给出,但O离子当中对费米能级附近少数自旋电子态密度的贡献比较大的是6g位Fe上下层的(4f2位和12k2位)O的2p电子.从图中可以看到对费米能级附近态密度的贡献最大的是6g位Fe 3d电子.其他位置Fe的态密度对费米能级的贡献几乎为零.从与磁铁矿Fe₃O₄结构B位类似性可以推测6g位置之所以对费米能级附近态密度有如此大的贡献是因为在这个位置上大量的Fe²⁺和Fe³⁺混合在一起从而产生多余的导电电子.这类似于重掺杂的半导体-简并半导体的情况.

图5所示是多数自旋电子和少数自旋电子沿着高对称性*k*点的能带色散关系.图上看到自旋向上的多数自旋电子呈现半导体性质,而自旋向下的少数自旋电子呈现金属性质.能带图上沿着*c*轴的方向是*G*—*A*,*H*—*K*区域,其他的区域与*c*轴垂直方向.

从图上可以看到沿着*c*方向能带变化几乎为零,然而沿着与*c*轴垂直方向能带变化却很明显.在能带理论中电子的有效质量为 $m^* = \hbar^2 / (\partial^2 E(k) / \partial k^2)$.这里*E*(*k*)为布里渊区*k*点上的单电子本征能量(能带), \hbar 为普朗克常数.虽然尚未报到与该材料的电子有效质量有关的研究资料,但是从图5可以看到沿着*c*轴平行方向的电子有效质量比垂直方向的大得多.

图6所示是由6g位Fe组成而与*c*轴垂直的平面内能量为费米能级附近(*E_f* ± 0.1 eV)的电子分布计算图.图中不难看出有些等高线已经不再是局域的而是分布在整个平面内.这表明6g位Fe平面内已经有了自由载流子.

原胞中具有费米能级附近能量(*E_f* ± 0.1 eV)的电子分布如图7所示.

从图7中可以看到具有费米能级附近能量的电子大部分来自于6g位Fe和它上下相邻的4f2位O和12k2位O.图6和图7说明它们形成一种“导电层”,以至材料的导电基本上限于与*c*轴垂直的方向.输运理论中电导率为 $\sigma \propto n/m^*$ (其中*n*为载

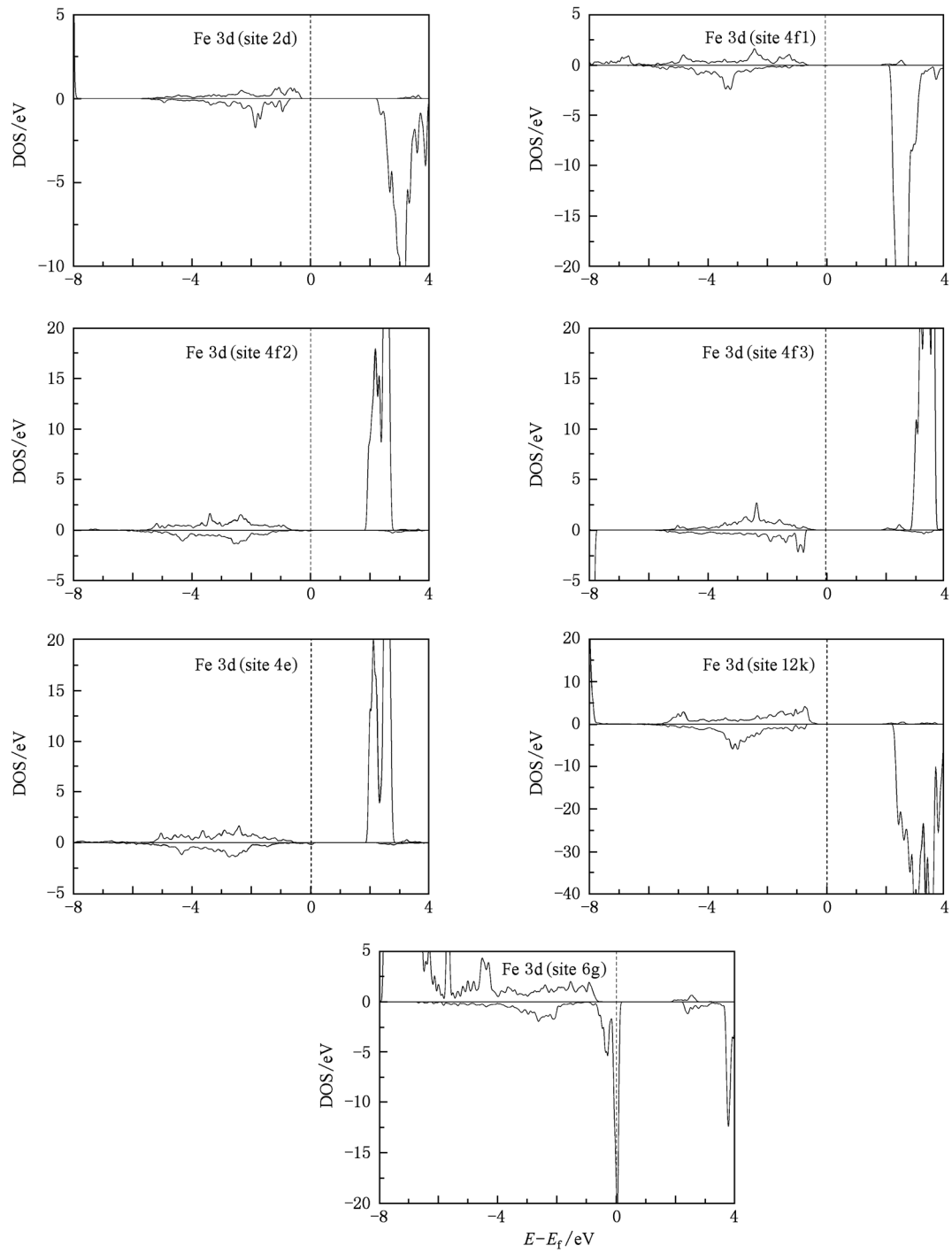


图4 每个等效点位置的 Fe 3d 电子分态密度

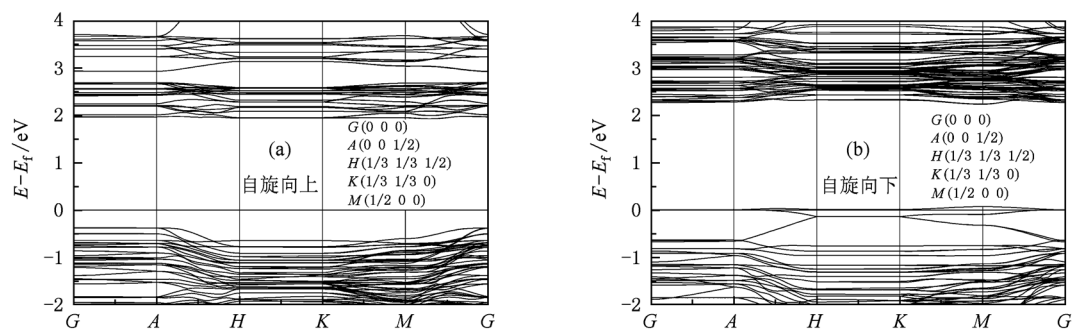


图5 沿着不同高对称性方向的能带色散(GGA + U , $U=7$ eV) (a)多数自旋电子;(b)少数自旋电子

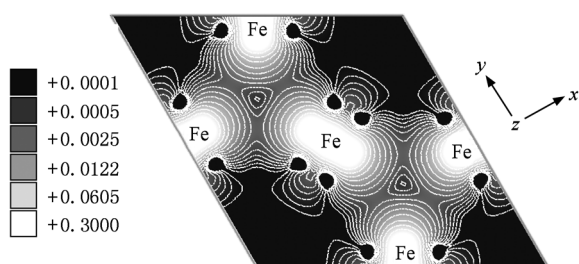


图6 6g位Fe层中费米能级附近能量电子的对数分布图(单位: $\rho \cdot V_{\text{cell}}$,其中 ρ :电子密度, V_{cell} :原胞体积)

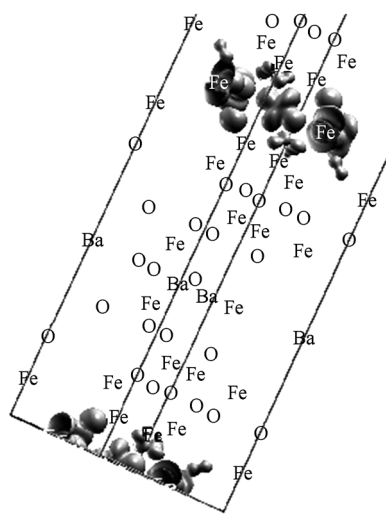


图7 原胞中具有费米能级附近能量的电子分布(图中等电子密度面的电子密度($\rho \cdot V_{\text{cell}}$)为0.01)

流子密度, m^* 为载流子有效质量). 由图5—7 可以推测与 c 轴垂直电导率比平行电导率高的多. 实验研究发现垂直电导率比平行电导率高达 10^3 倍^[12]. 因此,通过置换6g位的Fe离子或者改变它的电子性质可以极大程度改变该材料的输运特性.

4. 结 论

密度泛函 GGA + U 方法研究了 $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ 的晶体结构与电子结构. 计算结果表明,由于在 BaO 层中 Ba 和 O 的离子半径的差异以及 2d 位 Fe 的存在, Ba 和 O 不再形成理想的正六角形. 另外, $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ 呈现出微弱的半金属, 磁矩为 $28 \mu_B$, 于实验相符. 能带色散图上得知沿着 c 轴方向导电电子有效质量比与 c 轴垂直方向的大得多. S 块的 6g 位 Fe 处于与尖晶石晶体 Fe_3O_4 的八面体位 Fe 很相似的晶体环境而且费米能级附近少数自旋电子是基本上由它们的 3d 电子组成. 6g 位 Fe 和它们上下层 O 形成一种“导电层”, 使垂直电导率比平行电导率高得多.

感谢复旦大学物理系车静光教授的建议和支持.

- [1] Li Z W, Lin G Q, Wu Y P, Kong L B 2009 *J. Phys.* D **42** 095007
- [2] Ümit Özgür, Yahya Alivov, Hadis Morkoç 2009 *J. Mater. Sci.: Mater Electron* **20** 789

- [3] Harris V G, Geiler A, Chen Y J, Yoon S D, Wu M Z, Yang A, Chen Z H, He P, Parimi P V, Zuo X, Patton C E, Abe M, Acher O, Vittoria C 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 2035
- [4] Novák P, Rusz J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 184433

- [5] Fang C M, Kools F, Metselaar R, With G and Groot R A 2003 *J. Phys. C* **15** 6229
- [6] Knížek K, Novák P, Küpferling M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 153103
- [7] Braun P B 1957 *Philips. Res. Rep.* **12** 491
- [8] Gorter E W 1957 *Proc. IEE* **104B**(suppl.) 255
- [9] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [10] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [11] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
- [12] Šimša Z, Zaleskij, Závěta K 1966 *Phys. Stat. Sol.* **14** 485
- [13] Mattsson A E, Armiento R, Schultz P A, Mattsson T R 2006 *Phys. Rev. B* **73** 195123; Paier J, Marsman M 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 154709
- [14] Collomb A, Wolfers P, Obradors X 1986 *J. Magn. Magn. Mater.* **62** 57
- [15] Zhou F, Ceder G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 205113

First-principles study of the electronic structure and electric conductivity in W-type hexagonal ferrite $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ *

Ri Chung-Ho^{1)2)†} Li Lin¹⁾ Zhu Lin¹⁾

1) (Department of Physics, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

2) (Department of Physics, University of Science, Pyongyang, D. P. R. Korea)

(Received 9 November 2010; revised manuscript received 14 February 2011)

Abstract

The electronic ground state and the electric conductivity of W-type hexagonal ferrite $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ are investigated in the generalized gradient approximation (GGA) as well as the GGA plus Hubbard U (GGA + U) scheme. The ionic relaxation calculation of the experimental crystal structure shows that oxygen ions at 6h site in the BaO layer move away from the “surface” position in the unit cell, resulting in a structural distortion. The magnetic moment of the cell is calculated to be $28 \mu_{\text{B}}/\text{f. u.}$, in agreement with previous experimental results. By taking account of electronic band structure and crystal ionic configuration it is found that the material is a weak half-metal and the effective mass of conduction electrons along the c axis is much heavier than that perpendicular to this axis. Fe ions on octahedral 6 g sites and O ions around them of the spinel block form a “conductive layer”. Therefore the electric conductivity perpendicular to the c axis is much greater than that parallel to the c axis.

Keywords: first-principles, W-type hexagonal ferrite, electronic structure, electric conductivity

PACS: 71.15.Mb, 75.50.Gg, 72.80.Ga

* Project supported by the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (grant No. 2006222002).

† E-mail: richungho@sohu.com